

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100695

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

---

(51)Int.Cl. C25D 11/26  
B01J 21/06  
B01J 35/02

---

(21)Application number : 09-261606

(71)Applicant : NIPPON ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1997

(72)Inventor : ITO SEISHIRO  
ONAKA TAKASHI  
HAGINO SEIJI

---

**(54) PRODUCTION OF TITANIUM MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily obtain a titanium material having photocatalytic activity with a simple device by dipping a titanium material in an electrolytic bath admixed with the fine grains having photocatalytic activity and anodizing the material.

**SOLUTION:** In the process of forming an anodic oxide film, heat is locally generated simultaneously with sparking, and the fine grains added to the electrolytic bath and having photocatalytic activity are introduced into the location and fused. As a result, the fine grains having photocatalytic activity are dispersed in the anodic oxide film, and the anodic oxide film on the surface of a titanium material is provided with photocatalytic activity. Since the anodic oxide film is excellent in strength and adhesion to the titanium material, photocatalytic activity is stably exhibited by the titanium material thus obtained, and the titanium material is effectively used as building materials. Further, the titanium material having photocatalytic activity is easily obtained only by adding the fine grains having photocatalytic activity to the electrolytic bath and electrolyzing the material.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100695

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 5 D 11/26

3 0 2

C 2 5 D 11/26

3 0 2

B 0 1 J 21/06

B 0 1 J 21/06

M

35/02

35/02

J

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-261606

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月26日

(71) 出願人 000004732

株式会社日本アルミ

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号

(72) 発明者 伊藤 征司郎

奈良県生駒市あすか野北3-1-11

(72) 発明者 大中 隆

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号 株式会社日本アルミ内

(72) 発明者 萩野 清二

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39号 株式会社日本アルミ内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒活性を有するチタン材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い光触媒活性を安定して備えたチタン材を簡易に得ることができる方法を提供すること。

【解決手段】 無機酸及び有機酸の少なくともいずれか1種を含み、且つ光触媒活性を有する微粒子が添加されている電解浴中に、チタン材を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加して陽極酸化処理を行うことを特徴とする光触媒活性を有するチタン材の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸及び有機酸の少なくともいずれか1種を含み、且つ光触媒活性を有する微粒子が添加されている電解浴中に、チタン材を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加して陽極酸化処理を行うことを特徴とする光触媒活性を有するチタン材の製造方法。

【請求項2】 陽極酸化処理後のチタン材を、空気又は酸素雰囲気下、200℃以上900℃以下で熱処理する請求項1記載の光触媒活性を有するチタン材の製造方法。

【請求項3】 電解浴中に、光触媒活性を向上させる金属の微粒子も添加しておく請求項1記載の光触媒活性を有するチタン材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い光触媒活性を安定して備えたチタン材を簡易に得ることができる方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術及びその課題】触媒による反応促進効果は、一般には、触媒の表面積が大きいほど大きい。それ故、触媒は、微粒子、更には超微粒子で用いるのが好ましい。しかし、微粒子状の触媒を用いると、触媒の回収や生成物との分離等の取り扱いにおいて問題となる場合が生じる。例えば、特開平4-244293に示されるように、過酸化水素及び鉄塩を用いた廃液処理において、光触媒である酸化チタン粉末を用いると、処理後、酸化チタンを濾過等によって処理液と分離する必要がある。従って、通常、触媒は、成形体或多孔質粉体に固定化して用いられている。

【0003】ところで、近年、廃液処理や大気浄化、脱臭、殺菌を光触媒を用いて行う研究が盛んに行われており、種々の光触媒を、板、ファイバー等の成形体やゼオライト、活性炭等の多孔質粉体に固定化する方法が検討されている。その方法としては、例えば、(i)ゾルゲル法、(ii)CVD法、(iii)酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂等に混合してコーティングする方法（特開平1-135842、特開平6-315614）、(iv)セラミックス粉体と共に焼結する方法等がある。しかし、上記(i)、(ii)では、大規模化や価格の点に問題があり、特に一度に大きな面積を処理するのが困難であった。また、光触媒が固定化された材料を建築材として用いる場合において、上記(i)、(ii)で得られた膜では強度及び密着性に問題があった。また、上記(iii)では、光触媒自身が膜に覆われて作用しなくなり、光触媒の効果によって有機物である膜自身が劣化したりするという問題があった。また、上記(iv)では、大規模化の点で問題があった。

【0004】このような中で、酸化亜鉛や酸化チタンが光触媒活性を有していることに着目し、亜鉛やチタン又

はそれらの合金を陽極酸化処理して、強度及び密着性が良好な酸化亜鉛や酸化チタンからなる陽極酸化皮膜を形成する方法が、検討されている。しかし、特開平6-19816に示されるように、チタンを陽極酸化処理する方法では、光触媒活性を向上させるために必要な金属を予め基材中に合金化させておく必要があり、また、陽極酸化皮膜中に必ず金属チタン成分や電解浴の液成分であるリン等が含まれるために触媒活性が低下するという問題があった。また、特開平7-289913に示されるように、亜鉛を陽極酸化処理する方法では、チタンの場合と同じく触媒活性が低下するという問題の他に、亜鉛という金属自身の耐食性の点で建築材として利用するのに不適であるという問題があった。

【0005】本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、高い光触媒活性を安定して備えたチタン材を簡易に得ることができる方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本願の請求項1記載の発明は、無機酸及び有機酸の少なくともいずれか1種を含み、且つ光触媒活性を有する微粒子が添加されている電解浴中に、チタン材を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加して陽極酸化処理を行うことを特徴とする光触媒活性を有するチタン材の製造方法である。

【0007】無機酸としては、硫酸、硝酸、リン酸、クロム酸、ピロリン酸等を用いることができる。

【0008】有機酸としては、ナフタレンジスルホン酸、シュウ酸、スルホサリチル酸、酒石酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、マレイン酸等を用いることができる。

【0009】光触媒活性を有する微粒子としては、次の化合物を用いることができる。即ち、酸化チタン、硫化チタン、チタン酸ストロンチウム等のチタン化合物、二三酸化鉄、酸化錫、酸化銀、酸化銅、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニッケル等の酸化物、硫化亜鉛、硫化カドミウム等の硫化物等。

【0010】電解浴は、無機酸を1種以上、又は有機酸を1種以上、又は無機酸及び有機酸をそれぞれ1種以上含んでいる。なお、電解浴中には、過酸化水素を添加してもよい。

【0011】チタン材としては、チタン又はチタン合金を用いる。チタン合金としては、種々のものを用いることができる。チタン材の形状は、特に限定するものではなく、板状、網状、繊維状、粉体や繊維を圧縮加工してなる成形体等を用いることができる。

【0012】陽極酸化処理は、直流、交直重畳、又はパルス波を印加して行う。又は、サイリスタ方式による直流電源を用いて、単相半波、三相半波、六相半波を印加して行う。いずれの波形でも、火花放電が発生する電圧

以上で行い、一般には、ピーク電圧が100V以上で行う。

【0013】請求項1記載の発明においては、陽極酸化皮膜の形成過程において、火花発生と同時に局部的な発熱が生じ、その箇所に、電解浴中に添加されている光触媒活性を有する微粒子が入り込み、融着する。これにより、光触媒活性を有する微粒子が陽極酸化皮膜中に分散して存在することとなり、チタン材表面の陽極酸化皮膜は光触媒活性を有することとなる。陽極酸化皮膜は強度及びチタン材に対する密着性が良好であるので、上記のようにして得られたチタン材では光触媒活性が安定して発揮され、該チタン材は建築材としても良好に用い得る。しかも、請求項1記載の方法は、光触媒活性を有する微粒子を電解浴中に添加しておき、チタン材を電解処理するだけであるので、簡易に実施できる。

【0014】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明に加えて、陽極酸化処理後のチタン材を、空気又は酸素雰囲気下、200℃以上900℃以下で熱処理するものである。

【0015】熱処理の温度が、200℃より低いと、陽極酸化皮膜中の不純物の除去が不十分となり、900℃より高いと、陽極酸化皮膜の結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ変換し、皮膜自身の光触媒活性が著しく低下する。熱処理は、好ましくは400℃以上800℃以下で行う。

【0016】請求項2記載の発明においては、熱処理により、陽極酸化皮膜中の金属チタン成分が酸化されて酸化チタンとなり、また、陽極酸化皮膜中に混入した電解浴の液成分が酸化除去されるので、陽極酸化皮膜中に光触媒の妨げとなるものは無くなる。しかも、陽極酸化皮膜がアナターゼ型の結晶構造を有することとなるので、それ自身も光触媒活性を有することとなる。従って、陽極酸化皮膜の光触媒活性は向上する。

【0017】請求項3記載の発明は、請求項1記載の発明に加えて、電解浴中に、光触媒活性を向上させる金属の微粒子も添加しておくものである。光触媒活性を向上させる金属としては、Pt, Pd, Ru, Re, Os, Au, Ag等を用いることができる。

【0018】請求項3記載の発明においては、光触媒活性を向上させる金属が、陽極酸化皮膜中に含まれ、しかも、一部は光触媒活性を有する微粒子と接触して存在するので、陽極酸化皮膜自身の光触媒活性が向上するとともに、光触媒活性を有する微粒子も良好に活性を呈することとなる。

【0019】

【発明の実施の形態】

（実施形態1）3%リン酸と1%過酸化水素水との混合浴1L中に、光触媒である酸化チタンの微粒子（粒径7nm, 比表面積300m<sup>2</sup>/g）5gを添加し、その浴中に純チタン板（5cm×5cm）を浸漬し、これを直

流400Vで5分間陽極酸化処理した。これにより、純チタン板表面に厚さ13μmの陽極酸化皮膜が得られた。

【0020】得られた陽極酸化皮膜を、5mmolの酢酸水溶液30ml中に浸漬し、上方からブラックライト（1mW/cm<sup>2</sup>）を2時間照射した。照射後、酢酸の分解量をイオンクロマトグラフ法により測定した。酢酸は85μmol（56%）分解されていた。このことから、得られた陽極酸化皮膜が光触媒活性を備えていることがわかる。

【0021】（比較形態1）光触媒である酸化チタンを添加せず、その他は実施形態1と同様に行った。そして、得られた陽極酸化皮膜による酢酸分解量を実施形態1と同様に測定したところ、酢酸は分解されていなかった。

【0022】（実施形態2）実施形態1で得られた陽極酸化皮膜を900℃で45分間熱処理した。そして、熱処理後の陽極酸化皮膜による酢酸分解量を、実施形態1と同様に測定した。酢酸は120μmol（80%）分解されていた。このことから、熱処理により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0023】（実施形態3）2%硫酸と2%過酸化水素水との混合浴1L中に、光触媒である、酸化チタンの微粒子（粒径9nm, 比表面積270m<sup>2</sup>/g）5g及び二三酸化鉄の微粒子（粒径13.2nm, 比表面積149m<sup>2</sup>/g）5gを添加し、その浴中に純チタン板（5cm×10cm）を浸漬し、これを直流200Vで5分間陽極酸化処理した。これにより、純チタン板表面に厚さ1.5μmの陽極酸化皮膜が得られた。

【0024】得られた陽極酸化皮膜を、商品名「サノダルレッド (Sanodal Red) B3LW」（クラリアントジャパン株式会社製）である赤色染料の0.5%溶液1L中に浸漬し、更に0.05%過酸化水素水を添加し、上方からブラックライト（1mW/cm<sup>2</sup>）を照射したところ、10分で赤色が消失して無色透明となった。

【0025】（比較形態2）光触媒である酸化チタン及び二三酸化鉄を添加せず、その他は実施形態3と同様に行った。そして、得られた陽極酸化皮膜について、実施形態3と同様にして染料分解速度を測定したところ、2時間照射しても赤色は全く変化しなかった。

【0026】（実施形態4）実施形態3で得られた陽極酸化皮膜を700℃で1時間30分熱処理した。そして、熱処理後の陽極酸化皮膜について、実施形態3と同様にして染料分解速度を測定したところ、6分で赤色が消失して無色透明となった。このことから、熱処理により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0027】（実施形態5）2%硫酸と1%スルホサリチル酸との混合浴1L中に、光触媒である酸化チタンの微粒子（粒径7nm, 比表面積300m<sup>2</sup>/g）10gを添加し、その浴中に純チタン板（10cm×10cm）

m)を浸漬し、これを直流200Vで5分間陽極酸化処理した。これにより、純チタン板表面に厚さ1.3 $\mu$ mの陽極酸化皮膜が得られた。

【0028】得られた陽極酸化皮膜を1Lの反応容器に入れ、その容器中に一酸化窒素を注入して濃度を1ppmとした後、ブラックライト(1mW/cm<sup>2</sup>)を1時間照射した。照射後、反応容器中の一酸化窒素濃度を、化学発光式窒素酸化物計により測定した。その結果、一酸化窒素濃度は0.3ppmであり、70%の一酸化窒素が分解されていた。このことから、得られた陽極酸化皮膜が光触媒活性を備えていることがわかる。

【0029】(比較形態3)光触媒である酸化チタンを添加せず、その他は実施形態5と同様に行った。そして、得られた陽極酸化皮膜による一酸化窒素分解量を実施形態5と同様に測定したところ、一酸化窒素は分解されていなかった。

【0030】(実施形態6)実施形態5で得られた陽極酸化皮膜を200℃で4時間熱処理した。そして、熱処理後の陽極酸化皮膜について、実施形態5と同様にして一酸化窒素分解量を測定したところ、85%の一酸化窒素が分解されていた。このことから、熱処理により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0031】(実施形態7)2%硫酸と1%スルホサリチル酸との混合浴1L中に、光触媒である酸化チタンの微粒子(粒径7nm、比表面積300m<sup>2</sup>/g)10gと、光触媒活性を向上させる金属であるパラジウム微粒子(粒径15.5nm、比表面積126m<sup>2</sup>/g)0.1gを含むパラジウムのコロイド溶液10mlとを添加し、その浴中に純チタン板(10cm×10cm)を浸漬し、これを直流200Vで5分間陽極酸化処理した。これにより、純チタン板表面に厚さ1.3 $\mu$ mの陽極酸化皮膜が得られた。

【0032】得られた陽極酸化皮膜による一酸化窒素分解量を実施形態5と同様にして測定したところ、90%の一酸化窒素が分解されていた。このことから、パラジウムにより光触媒活性が向上したことがわかる。

【0033】(実施形態8)実施形態7で得られた陽極酸化皮膜を200℃で4時間熱処理した。そして、熱処理後の陽極酸化皮膜について、実施形態5と同様にして一酸化窒素分解量を測定したところ、一酸化窒素は100%分解されていた。このことから、熱処理により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0034】(実施形態9)パラジウムの代わりに白金微粒子(粒径18.1nm、比表面積111m<sup>2</sup>/g)0.1gを含む白金のコロイド溶液10mlを用い、その他は実施形態7と同様に行った。これにより、純チタン板表面に厚さ1.4 $\mu$ mの陽極酸化皮膜が得られた。得られた陽極酸化皮膜による一酸化窒素分解量を実施形態5と同様にして測定したところ、85%の一酸化窒素

が分解されていた。このことから、白金により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0035】(実施形態10)実施形態9で得られた陽極酸化皮膜を900℃で45分間熱処理した。そして、熱処理後の陽極酸化皮膜について、実施形態5と同様にして一酸化窒素分解量を測定したところ、一酸化窒素は95%分解されていた。このことから、熱処理により光触媒活性が向上したことがわかる。

【0036】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、次のような効果を発揮できる。

①陽極酸化皮膜中に、光触媒活性を有する微粒子を分散状態で保持させることができるので、陽極酸化皮膜に光触媒活性を持たせることができる。従って、光触媒活性を有するチタン材を得ることができる。

【0037】②光触媒活性を有する微粒子を添加した電解浴にチタン材を浸漬して陽極酸化処理するだけであるので、簡単な装置で、簡易に行うことができ、しかも、大規模化も容易である。

【0038】③陽極酸化皮膜の凹凸により表面積が増すので、光触媒活性を効率良く発揮できる。

【0039】④一般に、光触媒活性を有する化合物は微粒子であるので、それをそのまま用いることができ、従って、その取り扱いが容易である。また、光触媒活性を有する化合物として種々のものを容易に用いることができる。

【0040】⑤陽極酸化皮膜は耐久性が良く、母材であるチタン材に対する密着性も良いので、チタン材は陽極酸化皮膜による光触媒活性を安定して発揮できる。また、該チタン材は、強度が問われる建築材としても良好に用いることができる。

【0041】⑥電解浴中で処理するので、複雑な形状のチタン材であっても均一に処理できる。

【0042】⑦陽極酸化皮膜自身も僅かながら光触媒活性を呈するものであるため、光触媒活性を有する微粒子の光触媒作用が陽極酸化皮膜自身によって阻害されることはなく、従って、光触媒活性の劣化を防止できる。

【0043】請求項2記載の発明によれば、熱処理により、陽極酸化皮膜中の金属チタン成分を酸化チタンにすることができ、また、陽極酸化皮膜中の電解浴の液成分を酸化除去でき、更に、陽極酸化皮膜の結晶構造を光触媒活性を呈するアナターゼ型とすることができるので、陽極酸化皮膜による光触媒作用を円滑に発揮させることができ、従って、陽極酸化皮膜による光触媒活性を向上させることができる。

【0044】請求項3記載の発明によれば、光触媒活性を向上させる金属により、陽極酸化皮膜自身及び該金属に接触する光触媒活性を有する微粒子の、光触媒活性を向上させることができる。